

(54) RESIN COMPOSITION

- (11) Kokai No. 52-108454 (43) 9.10.1977 (21) Appl. No. 51-24869
 (22) 3.8.1976
 (71) KAO SEKKEN K.K. (72) YOSHIHIDE KAZAMA (3)
 (52) JPC: 25(1)D58;25(1)C121.8
 (51) Int. Cl². C08L75/04(C08L75/04,C08L27/06)

PURPOSE: Uniform mixing of polyvinyl chloride polymers with a specific thermoplastic polyurethane resin produces resin compositions having higher rubber-like impact resilience.

CONSTITUTION: A polyesterdiol having hydroxyl groups on its both ends and a molecular weight of 4100 or higher is prepared by reacting a 4 - 7 membered lactone with di- or hydroxycarboxylic acids using a diol as the initiator, in which the amounts of reactants are controlled so that the average carbon atoms on the straight chain parts of the whole reaction components may be 5 - 8, the molar ratio of the component having side chains or substituting groups may be 0.005 - 0.25. 100 - 180 parts by wt. of a thermoplastic polyurethane resin obtained by the reaction of an aromatic isocyanate and the above polyesterdiol is kneaded with 100 parts of a polyvinyl chloride polymer of degree of polymerization of 1,000 or higher with heating.

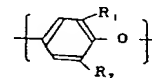
(54) RUBBER MODIFIED GRAFT COPOLYMER COMPOSITION

- (11) Kokai No. 52-108455 (43) 9.10.1977 (21) Appl. No. 51-24082
 (22) 3.8.1976
 (71) ASAHI DOW K.K. (72) SHINICHI IZAWA (3)
 (52) JPC: 25(1)D6;25(1)B3;26(3)E311
 (51) Int. Cl². C08L71/02//C08F283/06

PURPOSE: Title composition having resistance to impact and creep, and good flowage, comprising a specific polyphenyleneether graft polymer, a rubber modified styrene polymer, and a thermoplastic elastomer.

CONSTITUTION: (A) a polyphenyleneether graft copolymer obtained by grafting 20 ~ 200 wt.% of styrene compound onto a polyphenylene ether of the formula (R_1, R_2 are 1 ~ 4C alkyl, halogen; n is degree of polymerization of 50 ~ 300), (B) a rubber modified styrene polymer containing 2 ~ 70 wt.% of rubber and (C) a thermoplastic elastomer such as a conjugated diolefin-mono vinyl aromatic hydrocarbon thermoplastic block copolymer, are mixed each in the form of pellets and then melt blended in an extruder.

EFFECT: Said composition has, along with higher impact resistance and good moldability, excellent creep characteristics which indicate the long-term stability in physical properties of the large molded products therefrom.

**(54) COLORED LAMINATED FILM**

- (11) Kokai No. 52-108470 (43) 9.10.1977 (21) Appl. No. 51-25459
 (22) 3.9.1976
 (71) CENTRAL GLASS K.K. (72) HIROYASU YAMAGAMI
 (52) JPC: 25(9)A11;25(5)A3;25(5)N0
 (51) Int. Cl². B32B27/20,B29C21/00,B29C29/00

PURPOSE: A colored laminated film containing a reduced amount of colorants and hence having increased strength, which is produced by laminating by fusing a single layered thermoplastic resin film containing kneaded colorants and transparent thermoplastic resin films.

CONSTITUTION: A single-layered thermoplastic resin film containing kneaded colorants therein, or a regenerated thermoplastic resin film from faulty products of thermoplastic film kneaded with colorants, is laminated by fusing with transparent thermoplastic resin film. The thermoplastic resin used is e.g. polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, etc.

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52-108454

⑤Int. Cl. ² C 08 L 75/04 // (C 08 L 75/04 C 08 L 27/06)	識別記号	⑥日本分類 25(1) D 58 25(1) C 121.8	庁内整理番号 7160-45 7144-48	④公開 昭和52年(1977)9月10日	発明の数 1 審査請求 有
--	------	--------------------------------------	------------------------------	----------------------	------------------

(全 8 頁)

⑭樹脂組成物

⑮特 願 昭51-24869
⑯出 願 昭51(1976)3月8日
⑰発 明 者 風間良英
和歌山市船所85
同 鈴木雄二
和歌山市弘西674-17

⑱発 明 者 井口和男
大阪府泉南郡阪南町箱作2874-
241
同 角田裕三
和歌山市西浜1450
⑲出 願 人 花王石鹼株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1-1
⑳代 理 人 弁理士 古谷馨

See Appln P92

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 下記(A)項に示される特定のポリエステルジオールと芳香族ジイソシアネートとを反応させて得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂の100ないし180重量部を塩化ビニル重合体100重量部と均一に混合してなることを特徴とする、非結晶性で物性の経時変化が少く、かつすぐれた反発弾性を与える樹脂組成物。

(A) 環員数4ないし7のラクトン類をジオールを開始剤として重合させる際にジカルボン酸またはオキシカルボン酸を共存させ、全反応成分の直鎖相当部分の数平均炭素数が5ないし8、側鎖または置換基を有する成分のモル分率が、0.05ないし0.25となる様に該反応成分混合物を調整して縮重合させて得られる、分子両端に水酸基を有し且分子量が少なくとも4100であるポリエステルジオール。

2. ポリエステルジオールの原料である環員数4ないし7のラクトン類が、β-プロピオラクトン、ピペロラクトン、γ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン、メチル-ε-カプロラクトン、ジメチル-ε-カプロラクトンおよびトリメチル-ε-カプロラクトンからなる群より選ばれた化合物である特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

3. ポリエステルジオールの原料であるジオールが、側鎖を有しない炭素数2ないし10のアルキレンジオールおよび側鎖にメチル基を有する炭素数3ないし8のジオールからなる群より選ばれた化合物である特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

4. ポリエステルジオールの原料であるジカルボン酸が、側鎖を有しない炭素数4ないし12の飽和脂肪族ジカルボン酸、メチルアジピン酸、ジメチルアジピン酸および炭素数4ないし5の不飽和ジカルボン酸からなる群より選ばれた化合物である特許請求の範囲第1項記載の樹脂組

成物。

5 ポリエステルジオールの原料であるオキシカルボン酸が炭素数2ないし6の α-ヒドロキシアルカン酸である特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

6 芳香族ジイソシアネートが、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネートおよび1, 5-ナフチレンジイソシアネートからなる群より選ばれた化合物である特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

7 塩化ビニル重合体が重合度1000以上のポリ塩化ビニルである特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

8 塩化ビニル重合体が塩化ビニル85ないし99重量%とこれと共重合し得る単量体01ないし15重量%との共重合体である特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

- 3 -

マブレンドによる従来の樹脂組成物からの成形品はすべてゴム様弾性を示さない。

ゴム様弾性の指標として用いられる反発弾性 (Bound Resilience, R) と高分子構造の指標である力学損失正切 (tan δ) の関係は次式で示される (日本ゴム協会誌、第39巻第9号、665~673頁、1966年; ゴム協会編 ゴム試験法、1963年)。

$$\frac{R}{100} = \exp(-\pi \tan \delta)$$

即ち tan δ 値の小なる程、反発弾性 R の値は増大する。

ゴム弾性は非凍結状態のポリマー主鎖が化学架橋または強力な物理架橋により網目を形成する事によつて発現されるから、ゴム弾性発現の必要條件はそのポリマーのガラス転移点の実用温度に比しかなり低温側にあり、実用温度における tan δ が著しく小なることに存する。

ポリエステルウレタンと塩化ビニル重合体から成るブレンド物が低いガラス転移温度を示す

本発明はジオールを開始剤とするラクトンの重合に際しジカルボン酸またはオキシカルボン酸を同時に反応させて得られる縮重合体に相当する構造を有するポリエステルジオールに芳香族ジイソシアネートを反応させて得られる特定の熱可塑性ポリウレタン樹脂と、塩化ビニル重合体とを混合して得られる、すぐれたゴム様反発弾性を与える樹脂組成物に関するものである。

熱可塑性ポリエステルウレタン (たとえばビー・エフ・グッドリッチ社の商品名エステン 5740-070、5740-010 など) は耐摩耗性、耐溶剤性、強靱性などのすぐれた物性を有し、加硫工程を経ずにゴム様弾性体を与えるが、一方そのウレタン結合の自動酸化感受性に起因する耐候性、耐熱性が不良という欠点を有し、また一般的に広く用いられている他の熱加塑性樹脂に比し価格が高い。

これらの欠点は耐候性および耐熱性にすぐれた廉価な塩化ビニル系樹脂と適宜ブレンドすることにより解消できるけれども、その様なポリ

- 4 -

為には出来る限り平均炭素数の大きな繰返し単位からなるポリエステルウレタンの使用が好ましいと考えられるが、本発明者らは実験の結果、数平均炭素数の増加に伴うガラス転移点の一義的な低下傾向は存在せず、ポリエステルウレタンと塩化ビニル重合体の混和性の限界を過ぎるとガラス転移温度が上昇し、所望のゴム弾性を有するものは得ることができないことを知った。また、可及的低温度のガラス転移点を実現する為、逆効果をもたらすであろうと考えられる側鎖の導入を避けて対称性直鎖状ポリエステルウレタンを合成し、このポリエステルウレタンを塩化ビニル重合体に混合したところ結晶化が起り、その組成物による成形品の低伸度モジュラスは成形後経日に増大を示し剛硬化すると共にガラス転移点の上昇を示し、ゴム様弾性は失われてしまうことを知見した。

本発明者らはかかる実験の積み重ねの結果、上記の如き結晶化を防ぐため、使用ポリエステルウレタンの構造に適宜側鎖を導入し、また所望

- 5 -

のゴム様弾性を得るため、使用ポリエステルウレタンの原料のポリエステルジオールを、環員数4~7のラクトン類とジオールとジカルボン酸またはオキシカルボン酸を特定の混合比で使用して合成し、このポリエステルジオールを利用して熱可塑性ポリウレタン樹脂をつくり、しかるのちこれを塩化ビニル重合体と特定の割合で混合することにより、従来の製品には見られない物性の経時変化が少くかつ非結晶性ですぐれたゴム様反発弾性を有する成形用樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明の目的は熱可塑性ポリエステルウレタンと塩化ビニル重合体のすぐれた物性を保持し、しかもゴム様反発弾性を与える樹脂組成物を提供することにある。

上記のような本発明の目的は環員数4ないし7のラクトン類をジオールを開始剤として重合させる際にジカルボン酸またはオキシカルボン酸を共存させ、全反応成分の直鎖相当部分の数

- 7 -

ラクトン、たとえば β -プロピオラクトン、 γ -バロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、メチル ϵ -カプロラクトン、ジメチル ϵ -カプロラクトン、トリメチル ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。

本発明で用いるジオールおよびジカルボン酸またはオキシカルボン酸はいずれも脂肪族化合物であり、各々の炭素数はラクトンを含む全反応成分の直鎖相当部分の数平均炭素数が5ないし8になる様な範囲で組合わせて使用出来る。

開始剤として用いるジオールの例としては側鎖を有しない炭素数2ないし10のアルキレンジオール、側鎖にメチル基を有する炭素数3ないし8のジオールたとえば1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチルペンタンジオールなどが挙げられる。これらのジオールの使用は、実質的に線状ポリエステルジオールを与えるために必須であるが、後記するポリエステルジオールと有機ジイソシアネートの反応に

平均炭素数が5ないし8、側鎖または置換基を有する成分のモル分率が0.05ないし0.25となる様に該反応成分混合物を調整して縮重合させて得られる、分子両端に水酸基を有し且分子量が少なくとも4100であるポリエステルジオールと、有機ジイソシアネートとを反応させて得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂の100ないし180重量部を塩化ビニル重合体100重量部と均一に混合して得られる樹脂組成物によつて達成される。

側鎖または置換基を有する成分のモル分率が0.25より大きくなるとガラス転移温度は上昇し、従つてゴム様反発弾性が低下し且応力下においても結晶化しないので強度が低下し不適當である。また、0.05より小の場合には結晶化が大となり、物性の顕著な経時変化がみられるので物性上好ましくない。

本発明で用いる環員数4ないし7のラクトン類としては、1個以上のメチル基を置換基として有するかまたは有しない環員数4ないし7の

- 8 -

においてゲル化を起こさない範囲でトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールを該ポリエステルジオールの製造時にジオールと併用してもよい。

また、ジカルボン酸としては側鎖を有しない炭素数4ないし12の飽和脂肪族ジカルボン酸、たとえばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸(undecane dioic acid)、ドデカン二酸(dodecane dioic acid)、などが用いられる。そのほかに、メチルアジピン酸、ジメチルアジピン酸などが用いられる。不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物も使用することができる。たとえば炭素数4ないし5の不飽和ジカルボン酸であるマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などが使用可能である。ジカルボン酸と共にトリカルボン酸、テトラカルボン酸の如きより多塩基性の酸の使用も、該ポリエステルジオールと芳香族ジイソシアネートの反応におけるゲル化

- 9 -

に影響を及ぼさない範囲で使用しても差支えない。

多価アルコールまたは多塩基酸を使用する場合に予想されるゲル化はたとえばP. J. フローリー著、Principles of Polymer Chemistry (Cornell University Press 刊行、1953年)などに記載された方法に準拠して制御することができることはすでに知られており、それらの成分の分率はポリエステルジオールの分子量ならびにウレタン化反応における該ポリオールとジイソシアネートのモル比を決定することにより一般的に決定されるものであるが、それらの分率は一般的に極めて小さな値をもつものであるからそれらの値によつて本発明の請求する範囲に影響を蒙る事はない。

次に、オキシカルボン酸としてはグリコール酸をはじめとする炭素数2ないし6のω-ヒドロキシアルカン酸が用いられる。

上記のラクトン類、ジオールおよびジカルボン酸またはオキシカルボン酸を重縮合させて得

- 11 -

的にみて何ら差支えない。

熱可塑性ポリウレタン樹脂(熱可塑性ポリエステルウレタン)と配合される塩化ビニル重合体は、ポリ塩化ビニルまたは塩化ビニルを主体とする塩化ビニル共重合体である。塩化ビニルを主体とする塩化ビニル共重合体とは、塩化ビニル85乃至99.9重量%とこれと共重合し得る単量体0.1乃至1.5重量%とを共重合したものを意味する。塩化ビニルと共重合し得る単量体としては酢酸ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリルのほか、ジエチルマレエート、ジブチルマレエート、ジエチルフマレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどの如きアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが挙げられる。一般に塩化ビニル共重合体よりもポリ塩化ビニルすなわち塩化ビニルホモポリマーの方が入手が容易であり、通常は後者の方が多く用いられる。

塩化ビニル重合体の重合度は特に限定しない

- 13 -

特開 昭52-108454(4)

られるポリエステルジオールの分子量は少なくとも4100であることが必要である。4100より小の場合にはガラス転移点が上昇し、ゴム様弾性が劣る結果をもたらす。好ましい分子量は6000ないし10000の範囲である。

ポリエステルジオールと反応せしめる芳香族ジイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネートなどのうち1種または2種以上の混合物から選ぶことができる。また上記有機ジイソシアネートと共に所望であれば塩素化または臭素化されたジイソシアネート、リン含有ジイソシアネートを併用することができる。

すでにゲル化に関し述べたのと同じ原理により、本発明で用いる芳香族ジイソシアネートの一部を少量の3官能性以上の芳香族ポリイソシアネートで置きかえて混合使用することは技術

- 12 -

が1000以上であることが望ましく、重合度は大きい程、本発明組成物の弾性も良くなる。

本発明組成物において熱可塑性ポリウレタン樹脂と塩化ビニル重合体との混合重量比が100~180; 100のものはガラス転移温度は-1°Cないし-30°Cの如く十分に低められ、従つて反発弾性もすぐれており、またその物性の経時変化も少い。また他の物性たとえば抗張力、その他も満足すべき値を示す。一方、熱可塑性ポリウレタン樹脂使用量が100~180重量部以外の重量で塩化ビニル重合体100重量部に対し配合された場合には、その様な効果は得られなくなる。

熱可塑性ポリウレタン樹脂と塩化ビニル重合体とから本発明樹脂組成物を製造するには、樹脂材料の混合に通常用いられるような縦型または水平型の混合機を用いて両者を所定の割合で予備混合することなくまたは予備混合した後、ミキシングロール、インターナルミキサー、混練押出機などを用い回分式または連続式に加熱

- 14 -

混練してつくる。塩化ビニル重合体に熱的劣化を減ずる目的で熱安定剤を添加することができる。また、安定剤のほか、充填剤、着色剤、滑剤、可塑剤、化学発泡剤などの如き添加剤を所望ならば配合物中に添加できる。

本発明組成物は熱可塑性ポリウレタン樹脂の強靱性、耐摩耗性、耐溶剤性などの諸特性および塩化ビニル重合体の耐候性、耐熱性、易加工性などの両特性を兼備すると共に特にすぐれた反発弾性を有するものであるから、各種成形加工法により、ゴム様弾性を必要とするフィルム、シート、レザー、コンテナ、ベルト、コンベアー、チューブ、ホース、パッキングなどのほか、電線被覆その他の電機機器部品の成形用、粒製用粉体接着剤、静電塗装用粉末、射出成形電接層など極めて広汎な利用分野を有する。

以下実施例により本発明を更に説明する。実施例中の部は重量部を示す。

実施例中の各物性は次の試験法により測定した。

- 15 -

(4) 抗張力 (Kg/cm²)

JIS K-6723 の引張り試験方法にしたがつて島津製作所製オートグラフを用いて試験した。

(5) 物性経時変化率 (%)

JIS K-6723 の引張り試験方法に準じて引張り速さを 50 mm/分 とした場合の 50 % モジュラスを E_1 、成形後 30 日経過した時の 50 % モジュラスを E_{30} とし次式により物性経時変化率を求めた。

$$\text{物性経時変化率 (\%)} = \frac{E_{30} - E_1}{E_1} \times 100$$

実施例 1

ε-カプロラクトン 0.776 モル、アジピン酸 0.1 モル、1, 3-ブチレングリコール 0.099 モルおよび 1, 6-ヘキサンジオール 0.025 モルを混合し、混合物総重量の 0.1 % の触媒 (P-トルエンスルホン酸) の存在下に 150 °C ないし 200 °C で 4 時間縮重合反応さ

試験方法;

(1) 反発弾性率 (%)

シヨブ (Schob) 弾性試験機を用いて 25 ± 10 °C で試験する。試料は約 1 mm のシートを 6 枚重ね合わせて厚さ 6 ± 1 mm とし、ハンマーの落下高さにより厚さの補正を次式でおこない反発弾性率 (%) とした。

$$\text{測定値} = \text{読取值} \times (11 / s + 5)$$

落下高さ 25 cm のとき

$$\text{測定値} = \text{読取值} \times (15 / s + 9)$$

落下高さ 125 cm のとき

ただし s は実際の厚さをあらわす。

(2) ガラス転移温度 (°C)

岩本製作所製固体粘弾性スペクトロメーターを用い粘弾性を測定し、温度変化による $\tan \delta$ の極大点からガラス転移温度 (°C) を測定した。

(3) 100 % モジュラス (Kg/cm²)

JIS K-6723 の引張り試験方法に準じて、引張り速さを 200 mm/分 とした場合の 100 % 伸長時の応力を 100 % モジュラスとした。

- 16 -

せて両末端に水酸基を有しかつ分子量 4680、水酸基価 232、酸価 0.8 を有するポリエステルジオールを得た。このポリエステルジオールは、側鎖または置換基を有する成分のモル分率の合計が 0.099、反応成分の直鎖相当部分の数平均炭素数が 5.71 に調整された反応成分混合物を縮重合させたものである。

次に、このポリエステルジオール 100 部を 80 °C に加熱し、これと当量の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 5.34 部を加えて 3 分間激しく攪拌して均一に混合する。次に、140 °C で 3 時間窒素気流下に放置してウレタン化反応を完結させ熱可塑性ポリウレタン樹脂 (熱可塑性ポリエステルウレタン) を得た。

別に重合度 1050 のポリ塩化ビニル 100 部、ステアリン酸カルシウム 0.8 部およびステアリン酸亜鉛 1.2 部を 160 °C の熱ロール上で 5 分間混練する。これに予め用意された前記熱可塑性ポリウレタン樹脂 120 部を徐々に加え同温度で均一になるまで 10 分間混練した。か

くして得られた厚さ約 1.2 mm のシートを 165℃ の熱プレスで 60 kg/cm² の圧力下で 5 分間プレスし、厚さ約 1.0 mm の試験用シートを得た。得られた試験用シートについて反発弾性率、ガラス転移温度、100%モジュラス、抗張力、物性経時変化率を測定した。その結果は次の通りであつた。

反 発 弾 性 率	1 2 5 %
ガラス転移温度	- 5 °C
100%モジュラス	3 3 kg/cm ²
抗 張 力	1 9 1 kg/cm ²
物性経時変化率	2 6 %

実施例 2

重合度 1050 のポリ塩化ビニル 100 部、ステアリン酸カルシウム 0.8 部およびステアリン酸亜鉛 1.2 部を 160℃ の熱ロール上で 5 分間混練する。これに実施例 1 で製造した熱可塑性ポリウレタン樹脂を夫々 80 部、100 部、180 部および 200 部加え、160℃ で均一になるまで 10 分間混練した。かくして得られ

- 19 -

すぎるので不適当であり、一方、ポリ塩化ビニル 100 部に対し熱可塑性ポリウレタン樹脂を 160 部より多く使用した場合（参考試料 4）は抗張力が劣り、かつ物性経時変化率が大になるので不適当である。

比較例 1

・ 1-カプロラクトン 0.974 モルと 1, 6-ヘキサンジオール 0.026 モルを混合し、混合物総重量の 0.1% の触媒（P-トルエンスルホン酸）の存在下に 150℃ をいし 200℃ で 4 時間反応させて分子量 4350、水酸基価 233、酸価 25 を有するポリエステルジオールを得た。このポリエステルジオールは側鎖または置換基を有する成分のモル分率の合計が 0、反応成分の直鎖相当部分の数平均炭素数が 600 に調整された反応成分混合物を反応させたものである。

次に、このポリエステルジオール 100 部を 80℃ に加熱し、これと当量の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 53.4 部を加えて 3 分間激しく攪拌して均一に混合する。次に、

- 21 -

特開 昭52-108454(6)

た厚さ約 1.2 mm のシートを 165℃ の熱プレスで 60 kg/cm² の圧力下で 5 分間プレスし厚さ約 1.0 mm の試験用シートを得た。得られた試験用シートについて実施例 1 と同じ試験項目について調べた結果を第 1 表に示す。

第 1 表

試料番号	ポリ塩化ビニル ポリウレタン樹脂 (割合)	反発弾 性率 (%)	ガラス転 移温度 (°C)	100%モ ジュラス (kg/cm ²)	抗張力 (kg/cm ²)	物性経 時変化 率(%)
参考試料 1	100:80	4.9	+7	42	241	18
実施例 2	100:100	8.0	-1	37	222	24
3	100:180	23.2	-20	21	159	33
参考試料 4	100:200	26.5	-23	18	122	106

第 1 表の結果より明らかな如く、ポリ塩化ビニル 100 部に対し熱可塑性ポリウレタン樹脂を 100 部より少なく使用せる場合（参考試料 1）はガラス転移温度が高く、反発弾性率が低

- 20 -

140℃ で 3 時間窒素気流下に放置してウレタン化反応を完結させ熱可塑性ポリウレタン樹脂を得た。

別に重合度 1050 のポリ塩化ビニル 100 部、ステアリン酸カルシウム 0.8 部およびステアリン酸亜鉛 1.2 部を 160℃ の熱ロール上で 5 分間混練する。これに予め用意された前記熱可塑性ポリウレタン樹脂 120 部を徐々に加え同温度で均一になるまで 10 分間混練した。かくして得られた厚さ約 1.2 mm のシートを 165℃ の熱プレスで 60 kg/cm² の圧力下で 5 分間プレスし厚さ約 1.0 mm の試験用シートを得た。得られた試験用シートについて物性を試験した結果は次の通りである。

反 発 弾 性 率	1 2 5 %
ガラス転移温度	- 5 °C
100%モジュラス	3 6 kg/cm ²
抗 張 力	2 8 3 kg/cm ²
物性経時変化率	1 0 0 %

即ち実施例 1 において用いた 1, 3-ブタレ

成形物の物性を試験した。これらの試験結果を第2表に示す。

ングリコールとアジピン酸を除いてつくられた本例の如きポリエステルジオールを原料として製造した熱可塑性ポリウレタン樹脂はポリ塩化ビニルと混合後、成形物とした場合、その物性の経時変化率は実施例1におけるそれに比し著しく大きくなり、製造直後の柔軟さが早急に失われ硬くなるので不利であり、満足すべきものではない。

実施例3

・ε-カプロラクトン、アジピン酸、1, 3-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオールなどを反応成分として用い、分子量、水酸基価、酸価、側鎖または置換基を有する成分のモル分率の合計、反応成分の直鎖相当部分の数平均炭素数を種々変化させたポリエステルジオールをつくり、しかる後、これを用いて実施例1と同一の条件及び方法によつてポリウレタン化、ポリウレタン樹脂とポリ塩化ビニル(PVO)との混合(前者120部に対し後者100部を混合)及びポリブレンド成型物の作成を行い、

- 23 -

- 24 -

第 2 表

試料番号		実施試料		比較試料		
		5	6	7	8	9
ポリエステルジオール中 の各反応成分のモル分率	ε-カプロラクトン	0.502	0.513	0.505	0.511	0.425
	アジピン酸	0.235	0.237	0.232	0.231	0.282
	1, 3-ブチレングリコール	0.050	0.250	0.050	0.039	0.293
	1, 6-ヘキサジオール	0.213	—	0.213	0.220	—
側鎖または置換基を有する成分の モル分率の合計		0.050	0.250	0.050	0.039 [*]	0.293 [*]
反応成分の直鎖相当部分の数平均 炭素数		5.85	5.25	5.85	5.90	5.12
使用ポリエステルジオール の分析値	水酸基価	255	135	300	260	126
	酸価	1.8	0.5	0.9 [*]	1.1	1.2
分子重		4100	8010	3630 [*]	4140	8140
ポリエステルジオール100重量部当りの 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート使用重量部		610	312	689	604	307
PVO100重量部当りのポリウレタン樹脂使用重量部		120	120	120	120	120
ポリブレンド成形物の 物性試験結果	反発弾性率(%)	7.2	11.0	5.3	10.0	10.1
	ガラス転移温度(°C)	-4	-6	+1	-4	-5
	100%モジュラス (kg/cm ²)	32	31	33	34	30
	抗張力 (kg/cm ²)	238	157	227	246	118
	物性経時変化率(%)	26	28	22	104	20

〔註〕 *印は本発明の規定する条件範囲外のものを表わす。

実施例 4

環員数4ないし7のラクトン類である・ーカ
 プロラクトン、メチル・ーカプロラクトン、
 トリメチル・ーカプロラクトン、・ーバレロ
 ラクトン、ビバララクトンの中の1種または2
 種とアジピン酸、メチルアジピン酸、こはく酸、
 ドデカンニ酸(dodecanoic acid)の中から
 選ばれるジカルボン酸の1種または2種とネオ
 ペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、
 エチレングリコール、1, 10-デカンジ
 オール、1, 3-ブチレングリコールの中から
 選ばれる1種または2種のジオールとを反応さ
 せて下記第3表に示す如き種々のポリエステル
 ジオールをつくり、しかる後このポリエステル
 ジオールを用いて実施例1と同一の条件及び方
 法によつてポリウレタン化、ポリウレタン樹脂
 とポリ塩化ビニル(PVO)との混合(前者
 120部に対し後者100部を混合)およびポ
 リブレンド成形物の作成を行い、統いて成形物
 の物性を調べた。その試験結果を第3表に示す。

- 26 -

第 3 表

試 料 番 号		実 施 試 料								比 較 試 料	
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
ポリエステルジオール中 の各反応成分のモル分率	・ーカプロラクトン	0.517	0.508	0.397	0.365	0.413	0.476	0.564	—	0.502	0.356
	メチル・ーカプロラクトン	—	—	0.188	—	—	—	—	—	—	—
	トリメチル・ーカプロラクトン	—	—	—	0.126	—	—	—	—	—	—
	・ーバレロラクトン	—	—	—	—	—	—	—	0.478	—	—
	ビバララクトン	—	—	—	—	—	—	0.118	—	—	—
	アジピン酸	0.236	0.085	0.200	0.240	—	—	0.150	0.254	—	—
	メチルアジピン酸	—	0.151	—	—	—	—	—	—	—	—
	こはく酸	—	—	—	—	0.270	—	—	—	0.240	—
	ドデカンニ酸	—	—	—	—	—	0.248	—	—	—	0.318
	ネオペンチルグリコール	0.247	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1, 6-ヘキサンジオール	—	0.256	0.215	0.269	0.144	—	0.168	0.123	—	—
	エチレングリコール	—	—	—	—	—	—	—	—	0.155	—
	1, 10-デカンジオール	—	—	—	—	—	0.179	—	—	—	0.228
	1, 3-ブチレングリコール	—	—	—	—	0.443	0.096	—	0.145	0.103	0.118
鎖鎖または鎖鎖基を有する成分のモル分率の合計		0.247	0.151	0.188	0.126	0.143	0.096	0.118	0.145	0.103	0.118
反応成分の直鎖相当部分の数平均炭素数		5.26	6.0	6.0	6.0	5.02	7.95	5.65	5.10	4.59	8.47
使用ポリエステルジ オールの分析値	水 酸 基 価	10.6	20.5	22.6	25.1	19.8	20.4	16.5	14.6	20.4	19.3
	酸 価	1.0	1.0	1.7	2.1	0.7	0.3	1.1	0.9	1.1	1.2
分 子 量		9670	6480	7490	4130	5470	5410	6380	7240	5230	5460
ポリエチレンジオール1.00重量部当りの4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート使用重量部		2.59	3.86	3.33	6.05	4.58	4.62	3.92	3.46	4.78	4.58
PVC1.00重量部当りのポリウレタン樹脂使用重量部		120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
ポリブレンド成形物の 物理性能結果	反 発 弾 性 率 (%)	124	104	128	94	80	81	115	85	47	44
	ガラス転移温度 (°C)	-7	-7	-7	-4	-1	-1	-6	-3	+4	+4
	100%モジュラス (Kg/cm ²)	31	30	34	32	34	36	30	37	38	40
	抗 張 力 (Kg/cm ²)	153	180	172	164	171	172	193	164	163	151
	物性経時変化率 (%)	27	31	28	18	23	31	35	30	21	37

〔註〕 ※印は本発明の規定する条件範囲外のものを表す。